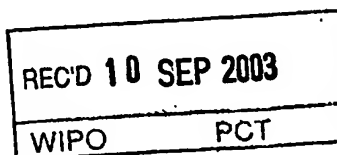


10/222020  
Rec'd PCT/PTO 21 JAN 2006

PCT/CN03/00589

# 证 明



本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2002 07 24

申 请 号： 02 1 25605.5

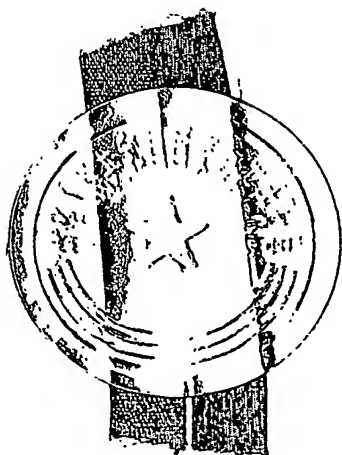
申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 一种含有壳聚糖衍生物的重金属螯合剂组合物

申 请 人： 山东美林亚生物科技有限公司

发明人或设计人： 任启生； 宋新荣； 李健青； 马锐； 梅宗福； 马新云

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王 景 川

2003 年 8 月 12 日

BEST AVAILABLE COPY

## 权 利 要 求 书

1、一种含有壳聚糖衍生物的重金属螯合剂组合物，其特征是该组合物

含有：

组份

含量 (wt%)

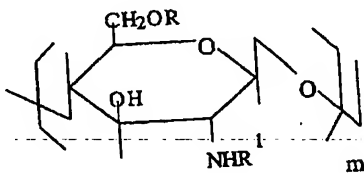
带有至少一个二硫代甲酸根的壳聚糖衍生物 1-100

带有至少一个二硫代甲酸根的多胺衍生物 0-99

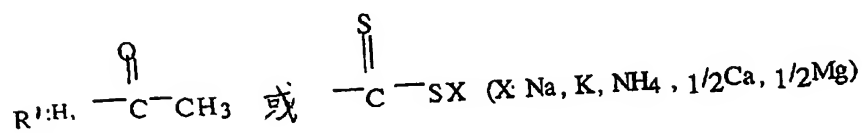
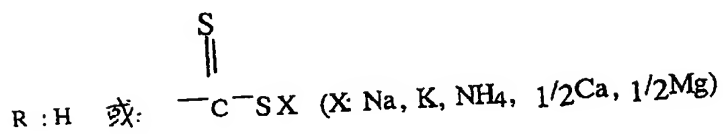
2、按照权利要求 1 的组合物，其中所述带有至少一个二硫代甲酸根的壳聚糖衍生物是指在壳聚糖分子的所有糖环上的 2 碳氨基上或 6 位碳的羟基上带有至少一个二硫代甲酸根取代基的壳聚糖衍生物。

3、按照权利要求 1 的组合物，其中所述至少带有一个二硫代甲酸根的多胺衍生物是指多胺的氨基上至少带有一个二硫代甲酸根取代基的多胺。

4、按照权利要求 1 的组合物，其中所述带有至少一个二硫代甲酸根的壳聚糖衍生物具有通式 I：



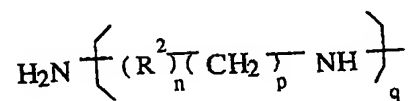
其中：



m: 10~100000

5、按照权利要求 1 的组合物，其中所述至少带有一个二硫代甲酸根的多胺衍生物具有通式 II:

多胺衍生物具有通式 II:



其中:  $\text{R}^2$ : 芳香族环, 脂芳族环

$n=0, 1$

$p=0 \sim 10$

$q=1 \sim 10000$

6、根据权利要求 1 和权利要求 2 的组合物，其中所述壳聚糖衍生物是指分子量大于 500 的壳聚糖衍生物、壳寡糖衍生物或甲壳素衍生物。

7、权利要求 1-6 的重金属螯合剂组合物用于含重金属离子的废水及污泥，垃圾焚烧飞灰和被重金属离子污染的土壤的处理的用途。

## 说明书

### 一种含有壳聚糖衍生物的重金属螯合剂组合物

本发明属于环境保护领域，特别属于含有有害重金属离子废弃物或废水治理领域。

早在 50 年代初期，重金属的环境污染问题就引起了普遍关注，随着工业的高度发展，汞、铅、镉、铜、锌、锰、铬、砷等重金属离子对人类健康的危害日益严重。为此，人们对重金属离子的治理越来越关注，提出了多种治理方法，其中应用最广泛的是化学沉降絮凝法，使用了很多种化学絮凝剂。但这类药剂多属于化学品如氢氧化钠、氢氧化钙等，其生产过程本身就会对环境造成污染，而且治理时所产生的含重金属的沉降物不稳定，容易溶解造成二次污染。

本发明的目的是提供一种用于含重金属离子的废水及污泥，垃圾焚烧飞灰和被重金属离子污染的土壤的处理的含有壳聚糖衍生物的重金属螯合剂组合物。所述组合物中壳聚糖衍生物的含量为大于 1% 至等于 100%（重量百分比）。本发明采用由天然再生资源壳聚糖衍生物为主要成份生产重金属螯合剂，不仅为天然废弃物的综合利用开拓了经济合理的新用途，而且处理过程中所形成的重金属螯合物化学性质稳定，易于固定化处理，不会造成二次污染。与国外通常采用的化学合成螯合剂相比，本发明制品还具有价格低，使用方法简便的优点。我国甲壳类物质资源丰富，已有数百家企业利用甲壳生产甲壳素和壳聚糖，但其应用开发才刚刚起步，利用甲壳素或壳聚糖再加工制成本发明的产品，不产生任何三废物质。

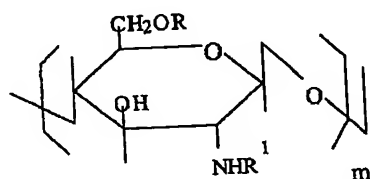
本发明的另一个目的是提供一种用于含重金属离子的废水及污泥、垃圾焚烧飞灰和被重金属离子污染的土壤的处理的含有壳聚糖衍生物和多胺衍生物的重金属螯合剂组合物。壳聚糖衍生物和多胺衍生物

物复配使用，拓宽了重金属离子的捕集范围，强化了协同效应，简化了使用方法，降低了治理成本，提高了治理效果。

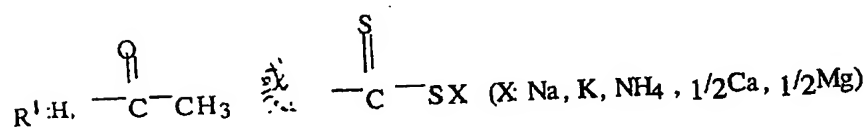
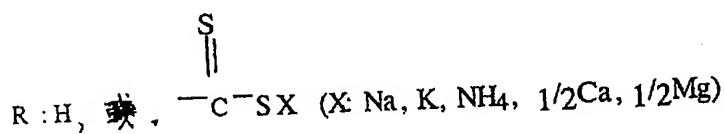
本发明的协同重金属整合剂组合物含有下面的组份：

组分	含量%WT
带有至少一个二硫代甲酸根的壳聚糖衍生物	1-100
带有至少一个二硫代甲酸根的多胺衍生物	0-99

其中所述壳聚糖衍生物具有下面的通式 I:



其中：



m: 10 ~ 100000

本发明优选带有至少一个二硫代甲酸根的壳聚糖衍生物，特别在壳聚糖分子 2 位碳氨基上或 6 位碳的羟基上带有至少一个二硫代甲酸根取代基的壳聚糖衍生物。

本发明所说的壳聚糖衍生物是指分子量大于 500 的壳聚糖衍生物、壳寡糖衍生物或甲壳素衍生物。

本发明的壳聚糖衍生物可以例如这样制备，由壳聚糖与二硫化碳在

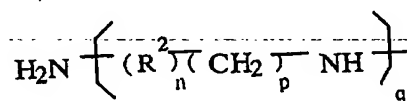
8

碱的存在下对氨基上的活泼氢取代所生成壳聚糖氨基硫代甲酸盐或对羟基进行黄原酸酯化所生成黄原酸盐。所述碱优选是元素周期表 I 族碱金属或者 II 族碱土金属的碳酸盐，碳酸氢盐，氢化物，氢氧化物，更优选氢氧化钠或者氢氧化钾。本发明所用制备壳聚糖衍生物的壳聚糖是指分子量大于 500 的壳聚糖、壳寡糖或甲壳素。

本发明所述带有至少一个二硫代甲酸根的多胺衍生物优选分子量在 500 以下的多胺。本发明所说的带有至少一个二硫代甲酸根的多胺衍生物是指多胺的氨基上带有至少一个二硫代甲酸根取代基的多胺。

本发明的多胺衍生物可以例如这样制备，使二胺类化合物或者多胺类化合物与碱性水溶液反应，再滴加二硫化碳，产生带有至少一个二硫代甲酸根的多胺衍生物。所述碱性水溶液优选元素周期表 I 族碱金属或者 II 族碱土金属碳酸盐，碳酸氢盐，氢化物，氢氧化物的水溶液，更优选氢氧化钠或者氢氧化钾水溶液。

用来制备本发明的多胺衍生物的二胺类化合物或者多胺类化合物包括脂肪族、脂环族或者芳香族二胺类化合物或者多胺类化合物。优选具有下面通式 II 的化合物：



其中：R<sup>2</sup>：芳香族环，脂芳族环

n=0, 1

p=0~10

q=1~10000

其中通式 II 的化合物优选是乙二胺、二乙烯三胺和三乙烯四胺。

采用本发明的重金属螯合剂组合物处理含重金属离子的废水时，可将适量本品投入到污水处理池中，搅拌，静置，将沉降下的污染滤出即可，使用本品处理飞灰，可将本品喷入飞灰捏合机中与飞灰（加

适量水)充分捏合即可。

9

#### 实施例 1

称取分子量约为 10000 的壳聚糖 5g, 放入带有回流冷凝器、温度计的四口烧瓶中, 加水 500ml, NaOH 2.5g, 搅拌, 升温至 35℃, 再滴加二硫化碳 5ml, 在 40℃下反应 3 小时, 升温至 80℃, 反应 8 小时, 停止加热, 降至室温, 反应产物即为带有二硫代氨基甲酸钠的壳聚糖的水溶液。过滤, 真空干燥, 得到产物。经分析, 该带有二硫代氨基甲酸钠的壳聚糖衍生物的官能度是 0.63mmol/g 壳聚糖。

元素分析: S: 4.04%

#### 实施例 2

称取分子量为 15000 的壳聚糖 10g, 放入带有回流冷凝器、温度计的四口烧瓶中, 加水 1500ml, KOH 2.5g, 搅拌, 升温至 45℃, 再滴加二硫化碳 5ml, 在 40℃下反应 3 小时, 升温至 80℃, 反应 10 小时, 停止加热, 降至室温, 反应产物即为带有二硫代氨基甲酸钾的壳聚糖的水溶液。过滤, 真空干燥, 得到产物。经分析, 该带有二硫代氨基甲酸钾的壳聚糖衍生物的官能度是 0.39mmol/g 壳聚糖。

元素分析: S: 2.53%

#### 实施例 3

称取乙二胺 60g, 放入带有回流冷凝器, 温度计的四口烧瓶中, 加入 20% 的 NaOH 水溶液 200ml, 搅拌 30 分钟, 再滴加二硫化碳 80 克, 在 40℃下反 3 小时, 再升温至 50℃反应 2 小时, 降至室温, 得到水溶液, 蒸发, 干燥, 得产物, 经核磁共振谱分析, 该产物即为乙二胺二(二硫代氨基甲酸钠)。

元素分析: C: 24.76%, H: 3.05%, N: 15.38%, S: 32.77%

#### 实施例 4

10  
称取环己二胺 120g, 放入带有回流冷凝器, 温度计的四口烧瓶中, 加入 10% 的 KOH 水溶液 400ml, 搅拌 40 分钟, 再滴加二硫化碳 180 克, 在 40℃ 下反应 4 小时, 再升温至 50℃ 反应 2 小时, 降至室温, 得到水溶液, 蒸发, 干燥, 得产物, 经核磁共振谱分析, 该产物即为环己二胺二(二硫代氨基甲酸钾)。

元素分析: C: 34.15%, H: 4.19%, N: 10.48%, S: 22.68%

#### 实施例 5

称取聚乙二胺 1200g, 放入带有回流冷凝器, 温度计的四口烧瓶中, 加入 10% 的 NaOH 水溶液 1500ml, 搅拌 40 分钟, 再滴加二硫化碳 1800 克, 在 40℃ 下反应 10 小时, 再升温至 50℃ 反应 2 小时, 降至室温, 得到水溶液, 蒸发, 干燥, 得产物, 经核磁共振谱分析, 该产物即为聚乙二胺二(二硫代氨基甲酸钾)。

元素分析: S: 27.65%

#### 实施例 6

取实施例 1 制备的壳聚糖衍生物 20mg, 实施例 3 制备的乙二胺衍生物 980mg, 加水 10ml 稀释, 制成重金属螯合剂组合物稀释液, 备用。

取含银废水 200ml, 测定其银离子含量为 200mg/l, 滴入上述重金属螯合剂组合物稀释液 1.0ml, 搅拌 5 分钟, 静置 30 分钟, 过滤出沉淀, 再次测定滤液中银离子含量降为 0.7mg/l。

#### 实施例 7

取实施例 2 制备的壳聚糖衍生物 1.0g, 其中壳聚糖衍生物重量百分比含量为 7%, 苯二胺衍生物重量百分比含量为 93%, 加水 10ml 稀释, 备用。

取垃圾焚烧飞灰 100g, 测定其中铅含量为 500ppm, 锌 300ppm, 铜 120ppm, 镉 100ppm, 取飞灰 50g 加入水 5ml, 重金属螯合剂组合物稀

11/  
释液 5ml, 充分搅拌, 捏合 20 分钟, 做为测试样品, 另外 50g 飞灰作为对照样品, 分别按照美国 TCLP 标准进行溶出试验, 用原子吸收光谱测定重金属含量, 测定结果见表:

	金属溶出量 (ppm)			
	铅	锌	铜	镉
测试样品	0.5	0.4	未检出	未检出
对照样品	25	11.5	0.5	0.2

#### 实施例 8

取实施例 1 制备的壳聚糖衍生物 0.6g, 其中壳聚糖衍生物重量百分比含量为 14%, 聚乙烯亚胺衍生物重量百分比含量为 86%, 加水 10ml 稀释, 备用。

取某电镀厂含镍废水 200ml, 测定其中镍含量为 123ppm, 加入上述重金属螯合剂组合物稀释液 1.2ml, 搅拌 5 分钟, 静置 30 分钟, 过滤除去沉降物, 测定滤液中镍含量降为 2.8ppm。